



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類 B32B 27/36, B29C 49/04, 49/22, B65D 1/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO98/10932</p> <p>(43) 国際公開日 1998年3月19日(19.03.98)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP97/02923</p> <p>(22) 国際出願日 1997年8月22日(22.08.97)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平8/265540 1996年9月13日(13.09.96) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 呉羽化学工業株式会社 (KUREHA KAGAKU KOGYO K.K.)[JP/JP] 〒103 東京都中央区日本橋堀留町一丁目9番11号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 椎木善彌(SHIKI, Zenya)[JP/JP] 〒275 千葉県習志野市鷺沼台1-8-37 Chiba, (JP) 川上進盟(KAWAKAMI, Yukichika)[JP/JP] 〒974 福島県いわき市植田町根小屋25-13 Fukushima, (JP) 佐藤宣夫(SATO, Nobuo)[JP/JP] 〒974 福島県いわき市岩間町上山80 Fukushima, (JP) 星野 満(HOSHINO, Mitsuru)[JP/JP] 〒974 福島県いわき市錦町中央3-5-9 Fukushima, (JP) 香山俊孝(KOUYAMA, Toshitaka)[JP/JP] 〒974 福島県いわき市中岡町四丁目2-12 Fukushima, (JP)</p>		<p>(74) 代理人 弁理士 西川繁明(NISHIKAWA, Shigeaki) 〒116 東京都荒川区東日暮里三丁目43番8号 ビジュアル・シティー401号 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: GAS-BARRIER, MULTI-LAYER HOLLOW CONTAINER</p> <p>(54)発明の名称 ガスバリアー性多層中空容器</p> <p>(57) Abstract A gas-barrier, multi-layer hollow container excellent in oxygen and carbon dioxide barrier properties, characterized by having a multi-layer container wall construction comprising a thermoplastic resin layer laminated on at least one surface of a layer formed of a polyglycolic acid comprising 60 % by weight or more of repeating units represented by formula (1).</p> <div style="text-align: center;"> $\left[\text{O} - \text{CH}_2 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} \right] \quad (1)$ </div>		

(57) 要約

式 (1)



で表される繰り返し単位を60重量%以上含有するポリグリコール酸から形成された層の少なくとも片面に、熱可塑性樹脂層が積層された多層の器壁構成を有することを特徴とする酸素ガスバリアー性及び炭酸ガスバリアー性に優れたガスバリアー性多層中空容器、及びその製造方法。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に記載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード (参考情報)

AL	アルバニア	ES	スペイン	LK	スリランカ	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FR	フランス	LS	レソト	SI	スロベニア
AU	オーストラリア	GA	ガボン	LT	リトアニア	SK	スロヴァキア共和国
AZ	アゼルバイジャン	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SL	シエラレオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ共和国	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GW	ギニアビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	ML	マリ	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	ID	インドネシア	MR	モリタニア	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UA	ウクライナ
CF	中央アフリカ共和国	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UG	ウガンダ
CG	コンゴ	IS	アイスランド	NE	ニジェール	US	米国
CH	スイス	IT	イタリア	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン
CI	コート・ジボアール	JP	日本	NO	ノルウェー	VN	ヴェトナム
CM	カメルーン	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	YU	ユーゴスラビア
CN	中国	KG	キルギスタン	PL	ポーランド	ZW	ジンバブエ
CU	キューバ	KR	朝鮮民主主義人民共和国	PT	ポルトガル		
CZ	チェコ共和国	KZ	カザフスタン	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	LC	セントルシア	RU	ロシア連邦		
DK	デンマーク	LI	リヒテンシュタイン	SD	スーダン		
EE	エストニア						

明細書

ガスバリアー性多層中空容器

5 < 技術分野 >

本発明は、ガスバリアー性多層中空容器に関し、さらに詳しくは、ポリオレフィン等の熱可塑性樹脂の層とポリグリコール酸層とを組み合わせることにより、熱可塑性樹脂層の酸素ガスバリアー性及び／または炭酸ガスバリアー性が顕著に改善された多層中空容器に関する。本発明のガスバリアー性多層中空容器は、飲料用、食品用、日用品用、ガソリン用等の各種容器として特に好適である。

< 背景技術 >

従来より、飲料、食品、日用品、ガソリン等の各種物品の容器として、各種樹脂製の中空容器が使用されている。具体的には、例えば、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル等の熱可塑性樹脂を用いた中空容器が挙げられる。しかし、これらの中空容器は、一般に、酸素ガスバリアー性、炭酸ガスバリアー性などのガスバリアー性が不十分であるため、特に飲料用・食品用容器、トイレットリー用容器等の用途には不満足である。そこで、樹脂製中空容器のガスバリアー性を改良するために、エチレン・ビニルアルコール共重合体（EVOH）、ポリアミド等からなるガスバリアー層を組み合わせた多層中空容器が開発されている。

しかしながら、EVOHやポリアミド等のガスバリアー性樹脂の層は、高温・高湿下でガスバリアー性が大幅に劣化するため、これらの層を含有する従来の多層中空容器は、レトルト滅菌のような高

温・高湿下での処理工程を要する物や、特別に長期保存を要する物などの中空容器としては不十分であった。

近年、環境負荷の小さいプラスチック材料として、例えば、ポリ乳酸、ポリこはく酸エステル、ポリカプロラクトン等の生分解性ポリマーが注目され、これらの生分解性ポリマーを用いた中空容器も開発されつつある。しかし、これらの生分解性ポリマーの中空容器は、酸素ガスバリアー性、炭酸ガスバリアー性等のガスバリアー性に関しては不十分である。また、これらの生分解性ポリマー層に、従来のEVOHやポリアミド等からなるガスバリアー性樹脂層を複
5 合化させて、ガスバリアー性を向上させると、環境負荷が増大するという問題があった。

本発明者らは、ポリグリコール酸からガスバリアー性に優れた中空容器を製造することに成功した。しかしながら、ポリグリコール酸単層では、例えば、耐湿性、機械的強度、経済性などが必ずしも
15 十分ではない。

< 発明の開示 >

本発明の目的は、レトルト滅菌のような高温・高湿下での処理工程を要する物、長期保存を要する物等の容器として好適なガスバリアー性多層中空容器を提供することにある。
20

また、本発明の目的は、酸素ガスバリアー性及び炭酸ガスバリアー性が特に優れたガスバリアー性多層中空容器を提供することにある。

本発明の他の目的は、環境負荷の小さいガスバリアー性多層中空容器を提供することにある。

25 本発明者らは、前記従来技術の問題点を克服するために鋭意研究した結果、ポリグリコール酸層と熱可塑性樹脂層とを組み合わせる

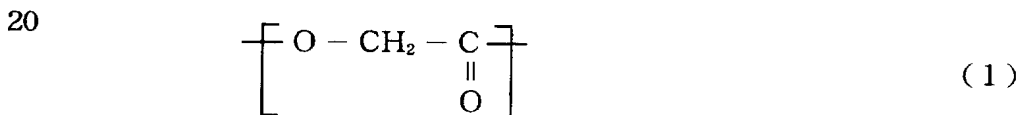
ことにより、熱可塑性樹脂層の酸素ガスバリアー性及び／または炭酸ガスバリアー性が顕著に改善されたガスバリアー性多層中空容器が得られることを見いだした。

例えば、ポリオレフィン／ガスバリアー性樹脂／ポリオレフィンの層構成の器壁を有する従来のガスバリアー性多層中空容器において、EVOHやポリアミドなどからなるガスバリアー性樹脂層に代えて、ポリグリコール酸層を配置すると、酸素ガスバリアー性と炭酸ガスバリアー性に優れ、高温・高湿下での処理工程を要する物や長期保存を要する物の容器として十分な特性を有するガスバリアー性多層中空容器を得ることができる。

EVOHやポリアミドなどからなるガスバリアー性樹脂層とポリグリコール酸層を組み合わせて使用すると、酸素ガスバリアー性のみならず、炭酸ガスバリアー性が顕著に改善された多層中空容器を得ることができる。ポリ乳酸、ポリこはく酸エステル、ポリカプロラクトン等の生分解性ポリマー層とポリグリコール酸層とを組み合わせると、生分解性（土中崩壊性）が損なわれることなく、ガスバリアー性や経済性に優れた多層中空容器を得ることができる。

本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

かくして、本発明によれば、式（１）



で表される繰り返し単位を60重量%以上含有するポリグリコール酸から形成された層の少なくとも片面に、熱可塑性樹脂層が積層された多層の器壁構成を有することを特徴とするガスバリアー性多層中空容器が提供される。

25

また、本発明によれば、式（１）



- 5 で表される繰り返し単位を 60 重量％以上含有するポリグリコール酸、少なくとも一種の熱可塑性樹脂、及び必要に応じて接着剤を、
各々押出機で加熱溶解し、多層パリソン成形用ダイに流入させて合
流させ、多層のチューブ状パリソンを押し出し、これを固化しないう
ちに割り金型で挟んで、当該パリソンの一端をピンチオフすると共
10 に、空気を吹き込んで金型壁までブローし、冷却して成形すること
を特徴とする多層中空容器の製造方法が提供される。

さらに、本発明によれば、式（１）



15

- で表される繰り返し単位を 60 重量％以上含有するポリグリコール酸、少なくとも一種の熱可塑性樹脂、及び必要に応じて接着剤を共
射出して有底パリソンを成形し、これを一旦固化させ若しくは固化
させずに、過冷却状態若しくは融点 T_m 以下の温度で、長さ方向に
20 延伸し若しくは延伸しないで、金型内で空気を吹き込んで金型壁ま
でブローし、冷却して成形することを特徴とする多層中空容器の製
造方法が提供される。

- 熱可塑性樹脂層としては、例えば、ポリオレフィン（メタロセン
触媒によるポリオレフィンも含む）、ポリエステル、ポリスチレン、
25 ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリウレタン、
エチレン・ビニルアルコール共重合体、ポリ塩化ビニリデン、ポリ

乳酸、ポリこはく酸エステル、及びポリカプロラクトンからなる群より選ばれる熱可塑性樹脂から形成された層が好ましい。

本発明のガスバリアー性多層中空容器は、23℃、相対湿度（RH）80%で測定した器壁の酸素ガス透過率及び炭酸ガス透過率の少なくとも一方は、これら熱可塑性樹脂単独からなる中空容器の器壁のそれらの値の1/2以下に低減されている。

ポリグリコール酸層の厚みは、通常、1μm～3mmであり、多層胴部側壁全体の厚みは、通常、5μm～5mmである。また、各層間の接着性を改善するために、接着剤層を介在させてもよい。

10

< 発明を実施するための最良の形態 >

ガスバリアー性多層中空容器の器壁構成

本発明のガスバリアー性多層中空容器は、少なくとも1層の熱可塑性樹脂層（以下、ベース樹脂層ということがある）、及びポリグリ
15 リコール酸層を有する多層中空容器である。必要に応じて、各層間に接着剤層を介在させることができる。本発明のガスバリアー性多層中空容器の胴部側壁全体の厚みは、通常5μm～5mm、好ましくは10μm～3mm、より好ましくは20μm～2mmである。この厚みが5μm未満では、機械的強度が不足するおそれがある。
20 この厚みが5mm超過では、中空容器として使用する場合は超過品質となり、コスト高でもあり、生産性、経済性の観点から好ましくない。

本発明のガスバリアー性多層中空容器の基本的な層構成は、次のとおりである。ただし、接着剤層を省略して表記する。また、ポリ
25 グリコール酸をPGAと略記する。

（1）熱可塑性樹脂／PGA

(2) 熱可塑性樹脂 1 / P G A / 熱可塑性樹脂 1

(3) 熱可塑性樹脂 1 / P G A / 熱可塑性樹脂 2

本発明のガスバリアー性多層中空容器は、前記の基本的な層構成を備えておれば、各種の要求特性に応じて、同種または異種の各種熱可塑性樹脂層が付加的に積層されたものであってもよい。また、
5 熱可塑性樹脂層とポリグリコール酸層の多層化法は、特に限定されず、例えば、共押出法や共射出法により積層する方法など、各種の加工法を採用することができる。

熱可塑性樹脂層（ベース樹脂層）

10 本発明のガスバリアー性多層中空容器において、熱可塑性樹脂層に用いられる熱可塑性樹脂としては、例えば、超低密度ポリエチレン（V L D P E）、線状低密度ポリエチレン（L L D P E）、低密度ポリエチレン（L D P E）、中密度ポリエチレン（M D P E）、高密度ポリエチレン（H D P E）、ポリプロピレン（P P）、エチレン・プロピレンゴム（E P M）、エチレン・酢酸ビニル共重合体（E V A）、エチレン・アクリル酸エステル共重合体（E E A）、
15 アイオノマー（I O）などのポリオレフィン；ポリエチレンテレフタレート（P E T）、ポリエチレンナフタレート（P E N）などのポリエステル；ポリスチレン（P S）、耐衝撃性ポリスチレン（H I P S）、
20 スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体（S B S）、水素添加 S B S（すなわち、S E B S）などのポリスチレン系樹脂；硬質ポリ塩化ビニル、軟質ポリ塩化ビニルなどのポリ塩化ビニル（P V C）系樹脂、ポリカーボネート（P C）、ポリアミド（P A）、ポリウレタン（P U）、エチレン・ビニルアルコール共重合体（E V O H）、
25 ポリ塩化ビニリデン系樹脂（P V D C）などを挙げることができる。

環境負荷の小さい熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリ乳酸、ポ

リこはく酸エステル、ポリカプロラクトンなどが好ましい。

本発明のガスバリアー性多層中空容器では、これらの熱可塑性樹脂層は、単層または多層で用いられる。熱可塑性樹脂層の厚みは、通常 $4\ \mu\text{m} \sim 5\ \text{mm}$ 、好ましくは $10\ \mu\text{m} \sim 3\ \text{mm}$ 、より好ましくは $20\ \mu\text{m} \sim 2\ \text{mm}$ の範囲であることが、加工性、経済性等の面から望ましい。

接着剤層

本発明では、熱可塑性樹脂層（ベース樹脂層）とポリグリコール酸層との接着性を高めるために、層間に接着剤層を介在させることができる。接着剤層に用いられる接着剤としては、例えば、カルボキシ化ポリオレフィン、エポキシ化ポリオレフィン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、アイオノマー、ポリウレタン、エポキシ樹脂、SBS、SEBS、ポリクロロプレン、スチレン・ブタジエン共重合ゴム（SBR）、天然ゴム（NR）等のポリマーが挙げられる。

カルボキシ化ポリオレフィンとは、ポリオレフィンをアクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸等の不飽和酸単量体で変性して、カルボキシ基を導入したポリオレフィンである。カルボキシ基の導入は、共重合法及びグラフト法のいずれでもよい。また、上記不飽和酸単量体と、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、酢酸ビニル等のビニル系単量体とを併用してもよい。

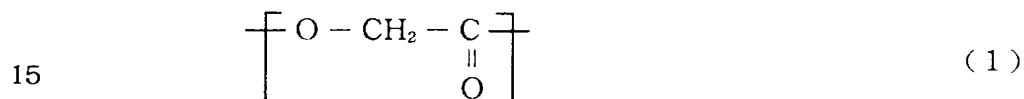
エポキシ化ポリオレフィンとは、ポリオレフィンをメタクリル酸グリシジル等のエポキシ基含有単量体で変性して、エポキシ基を導入したポリオレフィンである。エポキシ基の導入は、共重合法及びグラフト法のいずれでもよい。また、上記エポキシ基含有単量体と、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、酢酸ビニル等のビニル系単量体とを併用してもよい。

これらの中でも、カルボキシル化ポリオレフィン及びエチレン・酢酸ビニル共重合体は、接着性と加工性の観点から特に好ましい。接着剤層の厚みは、通常 $0.5 \mu\text{m} \sim 2 \text{mm}$ 、好ましくは $2 \mu\text{m} \sim 1 \text{mm}$ 、より好ましくは $3 \mu\text{m} \sim 0.5 \text{mm}$ の範囲である。この厚みが $0.5 \mu\text{m}$ 未満では、接着性が不十分となるおそれがある。この厚みが 2mm 超過では、コスト高であり経済的面から不利である。

ポリグリコール酸層

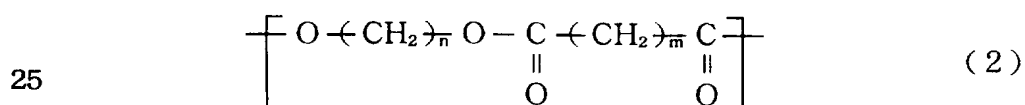
本発明のガスバリアー性多層中空容器では、酸素ガスバリアー性及び／または炭酸ガスバリアー性を改善するために、ガスバリアー性樹脂層として、ポリグリコール酸層を積層する。一般の熱可塑性樹脂層を用いた場合には、酸素ガスバリアー性及び炭酸ガスバリアー性の両方が改善される。

本発明で使用するポリグリコール酸は、下記式 (1)



で表される繰り返し単位を含有するポリマーである。ポリマー中、式 (1) で表される繰り返し単位の割合は、60 重量%以上、好ましくは 70 重量%以上、より好ましくは 80 重量%以上である。式 (1) で表される繰り返し単位の割合が 60 重量%未満であると、ガスバリアー性が損なわれるおそれが生じる。

式 (1) で表される繰り返し単位以外の繰り返し単位としては、例えば、下記式 (2)



(式中、 $n = 1 \sim 10$ 、 $m = 0 \sim 10$)

で表される繰り返し単位、下記式(3)



5

(式中、 $j = 1 \sim 10$)

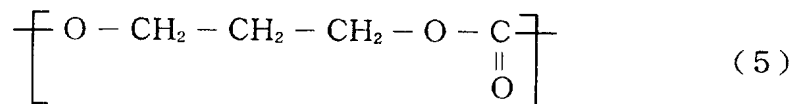
で表される繰り返し単位、下記式(4)



10

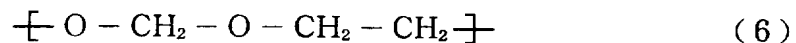
(式中、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に水素原子または炭素数 $1 \sim 10$ のアルキル基である。 $k = 2 \sim 10$)

で表される繰り返し単位、下記式(5)



15

で表される繰り返し単位、及び下記式(6)



20 で表される繰り返し単位を挙げることができる。

これらの繰り返し単位(2)～(6)を1重量%以上の割合で導入することにより、ポリグリコール酸ホモポリマーの融点 T_m を下げるができる。ポリグリコール酸の T_m が下がれば、ポリマーの加工温度を下げるができるので、熔融加工時の熱分解を低減
25 することができる。共重合によりポリグリコール酸の結晶化速度を制御して、押出加工性や延伸加工性を改良することもできる。これ

らの繰り返し単位（２）～（６）が４０重量％を超過すれば、ポリグリコール酸が本来有するガスバリアー性が損なわれ、その樹脂層の強靱性、耐熱性等も低下するおそれがある。

〈分子量－熔融粘度〉

5 本発明のガスバリアー性多層中空容器に使用するポリグリコール酸は、高分子量ポリマーである。熔融粘度を分子量の指標とすることができる。本発明で使用するポリグリコール酸は、（ $T_m + 20$ ℃）の温度（すなわち、通常の熔融加工温度に相当する温度）及び
10 剪断速度１００／秒において測定した熔融粘度 η^* が、通常、５００～１００，０００ $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 、好ましくは１，０００～５０，０００ $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 、より好ましくは１，５００～２０，０００ $\text{Pa} \cdot \text{s}$ である。

ポリグリコール酸の熔融粘度 η^* が５００ $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 未満では、中空容器に熔融成形する際に熔融体がドロダウンスたりして熔融加工が困難であったり、あるいは、得られた樹脂層の強靱性が不十分とな
15 ったりするおそれがある。ポリグリコール酸の熔融粘度 η^* が１００，０００ $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 超過では、熔融加工に高い温度が必要となり、加工時にポリグリコール酸が熱劣化を起こすおそれがある。

〈熱的物性〉

本発明で使用するポリグリコール酸の融点 T_m は、通常１５０℃
20 以上、好ましくは１８０℃以上、より好ましくは２００℃以上であり、多くの場合、２１０℃以上である。本発明で使用するポリグリコール酸の熔融エンタルピー ΔH_m は、通常２０ J / g 、好ましくは３０ J / g 以上、より好ましくは４０ J / g 以上である。ポリグリコール酸の T_m または ΔH_m が低すぎると、ガスバリアー性、耐
25 熱性、機械的強度などが不十分となるおそれがある。

〈ポリグリコール酸の製造方法〉

本発明で使用するポリグリコール酸は、例えば、下記の①開環重合法または②重縮合法によって製造することができる。

①グリコリド（すなわち、1, 4-ジオキサン-2, 5-ジオン）を、少量の触媒（例えば、有機カルボン酸錫、ハロゲン化錫、ハロゲン化アンチモン等のカチオン触媒）の存在下に、約120℃～250℃の温度に加熱して、開環重合する方法。開環重合は、塊状重合または溶液重合により行うことが好ましい。

②グリコール酸またはグリコール酸アルキルエステルを、触媒の存在下または不存在下に加熱して、脱水または脱アルコールする重縮合法である。

ポリグリコール酸共重合体を得るには、上記①または②の方法において、モノマーとして、例えば、シュウ酸エチレン（すなわち、1, 4-ジオキサン-2, 3-ジオン）、ラクチド、ラクトン類（例えば、 β -プロピオラクトン、 β -ブチロラクトン、ピバロラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、 β -メチル- δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン等）、トリメチレンカーボネート、及び1, 3-ジオキサンなどの環状モノマー；乳酸、3-ヒドロキシプロパン酸、3-ヒドロキシブタン酸、4-ヒドロキシブタン酸、6-ヒドロキシカプロン酸などのヒドロキシカルボン酸またはそのアルキルエステル；エチレングリコール、1, 4-ブタンジオール等の脂肪族ジオールと、こはく酸、アジピン酸等の脂肪族ジカルボン酸またはそのアルキルエステルとの実質的に等モルの混合物；またはこれらの2種以上を、グリコリド、グリコール酸、またはグリコール酸アルキルエステルと適宜組み合わせると共重合すればよい。

また、ポリグリコール酸共重合体は、ポリグリコール酸と、例え

ば前記式（２）～（５）から選ばれる繰り返し単位を有する他の重合体とを、加熱下にエステル交換反応させることによって得られたものであってもよい。

前記製造方法のうち、①の開環重合法の方が、高分子量のポリグリコール酸が得られるので、好ましい。

前記①の製造方法において、モノマーとして使用するグリコリド（グリコール酸の２量体環状エステル）としては、従来のグリコール酸オリゴマーの昇華解重合法によって得られるものよりも、本発明者らが開発した「溶液相解重合法」（特願平９－３８４０４号）によって得られるものの方が、高純度であり、しかも高収率で大量に得ることができるので好ましい。モノマーとして高純度のグリコリドを用いることにより、高分子量のポリグリコール酸を容易に得ることができる。

溶液相解重合法では、（１）グリコール酸オリゴマーと２３０～４５０℃の範囲内の沸点を有する少なくとも一種の高沸点極性有機溶媒とを含む混合物を、常圧下または減圧下に、該オリゴマーの解重合が起こる温度に加熱して、（２）該オリゴマーの融液相の残存率（容積比）が０．５以下になるまで、該オリゴマーを該溶媒に溶解させ、（３）同温度で更に加熱を継続して該オリゴマーを解重合させ、（４）生成した２量体環状エステル（すなわち、グリコリド）を高沸点極性有機溶媒と共に溜出させ、（５）溜出物からグリコリドを回収する。

高沸点極性有機溶媒としては、例えば、ジ（２－メトキシエチル）フタレートなどのフタル酸ビス（アルコキシアルキルエステル）、ジエチレングリコールジベンゾエートなどのアルキレングリコールジベンゾエート、ベンジルブチルフタレートやジブチルフタレート

などの芳香族カルボン酸エステル、トリクレジルホスフェートなどの芳香族リン酸エステル等を挙げることができ、グリコール酸オリゴマーに対して、通常、0.3～50倍量（重量比）の割合で使用する。高沸点極性有機溶媒と共に、必要に応じて、グリコール酸オリゴマーの可溶化剤として、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、テトラエチレングリコールなどを併用することができる。グリコール酸オリゴマーの解重合温度は、通常、230℃以上であり、好ましくは230～320℃である。解重合は、常圧下または減圧下に行うが、0.1～90.0kPa（1～900mbar）の減圧下に加熱して、解重合させることが好ましい。

本発明で用いるポリグリコール酸層としては、ポリグリコール酸のニートレジン単独を使用することができるが、本発明の目的を阻害しない範囲内において、無機フィラー、他の熱可塑性樹脂、可塑剤などを配合した樹脂組成物を使用することができる。より具体的には、ポリグリコール酸100重量部に対し、0～30重量部の無機フィラー、0～30重量部の他の熱可塑性樹脂、0～50重量部の可塑剤などを配合した樹脂組成物（コンパウンド）を用いることができる。無機フィラーまたは他の熱可塑性樹脂が30重量部を超過し、あるいは、可塑剤が50重量部を超過すると、得られるポリグリコール酸層のガスバリアー性が不足し、また、熔融加工性が低下するおそれがある。

無機フィラーとしては、例えば、アルミナ、シリカ、シリカアルミナ、ジルコニア、酸化チタン、酸化鉄、酸化ホウ素、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、リン酸カルシウム、硫酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイ酸マグネシウム、リン酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、カオリン、タルク、マイカ、フェライト、炭素、ケ

イ素、窒化ケイ素、二硫化モリブデン、ガラス、チタン酸カリウム等の粉末、ウイスキー、繊維などが挙げられる。これらの無機フィラーは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。

5 他の熱可塑性樹脂としては、例えば、乳酸の単独重合体及び共重合体、シュウ酸エチレンの単独重合体及び共重合体、 ϵ -カプロラク톤の単独重合体及び共重合体、ポリこはく酸エステル、ポリヒドロキシブタン酸、ヒドロキシブタン酸-ヒドロキシ吉草酸共重合体、酢酸セルロース、ポリビニルアルコール、でん粉、ポリグルタミン酸エステル、天然ゴム、ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレン-ブタジエン共重合ゴム、アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-エチレン・ブチレン-スチレンブロック共重合体、ABS樹脂、MBS樹脂、エチレン-ビニルアルコール共重合体等が挙げられる。これらの熱可塑性樹脂は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用

10
15

可塑剤としては、ジ(メトキシエチル)フタレート、ジオクチルフタレート、ジエチルフタレート、ベンジルブチルフタレート等のフタル酸エステル；ジエチレングリコールジベンゾエート、エチレングリコールジベンゾエート等の安息香酸エステル；アジピン酸ジオクチル、セバチン酸ジオクチル等の脂肪族二塩基酸エステル；アセチルクエン酸トリブチル等の脂肪族三塩基酸エステル；リン酸ジオクチル、リン酸トリクレジル等のリン酸エステル；エポキシ化大豆油等のエポキシ系可塑剤；ポリエチレングリコールジセバケート、ポリプロピレングリコールジラウレート等のポリアルキレングリコー

20
25

ルの脂肪酸エステル；等が挙げられる。これらの可塑剤は、それぞれ単独で、あるいは２種以上を組み合わせ使用することができる。

本発明では、必要に応じて、熱安定剤、光安定剤、防湿剤、防水剤、撥水剤、滑剤、離型剤、カップリング剤、顔料、染料などの各種添加剤をポリグリコール酸に添加することができる。これら各種添加剤は、それぞれの使用目的に応じて有効量が使用される。

ガスバリアー性多層中空容器の胴部側壁の物性

本発明のガスバリアー性多層中空容器の胴部側壁は、酸素ガス透過率及び／または炭酸ガス透過率が、熱可塑性樹脂層のそれらの値に比較して、通常 $1/2$ 以下、好ましくは $1/5$ 以下、より好ましくは $1/10$ 以下に改善されている。

すなわち、本発明のガスバリアー性多層中空容器は、例えば、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリ乳酸、ポリこはく酸エステル、ポリカプロラクトン、ポリアミド、EVOH、ポリウレタン、PVC などから選ばれた樹脂からなる熱可塑性樹脂層に、ガスバリアー性改良材として、ポリグリコール酸層を組み合わせることによって、酸素ガスバリアー性及び炭酸ガスバリアー性の少なくとも一方を、該熱可塑性樹脂層に比較して驚異的に改善した中空容器である。

しかも、本発明のガスバリアー性多層中空容器は、高温・高湿下での処理を受けても、そのガスバリアー性の低下が極めて少ないことが、大きな特徴である。

ガスバリアー性多層中空容器の製造方法

中空容器の多層化の目的は、単一材料では得られない要求特性を多層化することによって得ることにある。具体的には、酸素、炭酸ガス等に対するガスバリアー性の付与、ヒートシール性の付与、耐

湿性の改善、機械的強度の改善、コストの大幅低減などである。

本発明の多層中空容器の製造方法としては、大別して次のような方法を用いることができる。

5 ガスバリヤー性多層中空容器の製造方法としては、主として、「多層押出ブロー成形法」及び「多層インジェクションブロー成形法」が採用できる。両ブロー成形法において、それぞれブロー成形時に、1軸または2軸方向に延伸させる「延伸ブロー成形法」と、延伸させない「無延伸ブロー成形法」とがある。ここで、「延伸ブロー成形法」は、ブロー成形時に延伸することにより高分子鎖を配向させ、
10 透明性、強度、弾性率、ガスバリヤー性などの物理的性質を向上させる成形法である。このような物性を向上させるには、延伸ブロー時、パリソンが融点以下、ガラス転移点 T_g 以上の温度に保たれていることが肝要である。

〈多層押出ブロー成形法〉

15 本発明の多層押出ブロー成形は、先ず、ポリグリコール酸、少なくとも一種の熱可塑性樹脂、及び必要に応じて接着剤から構成される多層のパリソンを成形する。このために、各々の押出機で加熱溶融した各樹脂を、多層パリソン成形用ダイ（通常サーキュラーダイ）に流入させ、ダイ内部で、同時または逐次に合流させ、当該ダイからチューブ状パリソンを押出す。溶融押出したパリソンを固化しないうちに割り金型で挟んで、パリソンの一端をピンチし、内部に空気を吹き込んで金型壁までブローし、冷却する。冷却後、金型を開いて成形品を取出する。ブローをする際に、パリソンを、過冷却状態若しくは結晶化温度（ T_{c1} ）以下で、かつ、ガラス転移温度 T_g
20 より若干高い温度範囲で、1軸または2軸方向に延伸すれば、1軸若しくは2軸方向に配向した成形品を得ることができる。

〈多層インジェクションブロー成形法〉

インジェクションブロー成形は、射出成形によって試験管状の有底パリソン（プリフォーム）を射出成形し、このパリソンを過冷却状態またはガラス転移点 T_g 以上でブロー成形するものである。このうち、パリソン射出成形後、固化しない状態で、融点 T_m 以下の温度で調温し、ブロー成形するのが、ホットパリソン法である。一方、パリソン射出成形後、パリソンを一旦冷却固化した後、 T_g 以上に再加熱し、調温し、ブロー成形するのがコールドパリソン法である。ホットパリソン法には、延伸ブロー成形と未延伸ブロー成形があるが、コールドパリソン法は、通常、延伸ブロー成形のみである。

本発明の多層のインジェクションブロー成形は、ポリグリコール酸、少なくとも一種の熱可塑性樹脂、及び必要に応じて接着剤を共射出（コインジェクション）法によって、プリフォームを成形し、これをホットパリソン法またはコールドパリソン法によりブロー成形することによって行う。この際、延伸ブロー成形または無延伸ブロー成形が行われる。

用 途

本発明のガスバリアー性多層中空容器は、その優れた酸素ガスバリアー性及び／または炭酸ガスバリアー性を活かして、例えば、飲料用・食品用の中空容器、トイレタリー用容器、ガソリン用容器に用いられる。特に、レトルト滅菌等の高温・高湿下での処理を要する物、特別に長期保存を要する物、炭酸ガスバリアー性を要求する物、環境負荷の低減が要求される物等の包装容器の用途に好ましく用いられる。

< 実施例 >

以下に、合成例、実施例、及び比較例を挙げて、本発明についてより具体的に説明する。

物性の測定法

5 (1) 熔融粘度 η^*

ポリマーの分子量の指標として、熔融粘度 η^* を測定した。試料として、各ポリマーの厚み約 0.2 mm の非晶シートを約 150 °C で 5 分間加熱して結晶化させたものを用い、 $D = 0.5$ mm、 $L = 5$ mm のノズル装着キャピログラフ〔東洋精機（株）製〕を用いて、（ T_m + 20 °C）の温度、切断速度 100 / 秒で測定した。

(2) ポリマーの熱的性質：

試料として、各ポリマーの厚み約 0.2 mm の非晶シートを用いて、示差走査熱量計（DSC；Mettler 社製 TC-10A 型）を用い、窒素ガス気流下、10 °C / 分の速度で昇温し、結晶化温度（ T_c ）、融点（ T_m ）、及び熔融エンタルピー（ ΔH_m ）を測定した。ガラス転移温度（ T_g ）は、5 °C / 分の昇温速度で測定した。

(3) 酸素ガス透過率（ O_2 透過率）

ブロー容器の胴部側壁から切り取った各サンプルについて、GLサイエンス社製の両面加湿式ガス透過試験機を用い、JIS K-7126 に準拠して、23 °C、80 % RH で酸素ガス透過度を測定し、フィルム厚み 1 mm に換算して酸素ガス透過率を求めた。

(4) 炭酸ガス透過率（ CO_2 透過率）

ブロー容器の胴部側壁から切り取った各サンプルについて、GLサイエンス社製両面加湿式ガス透過試験機を用いて、JIS K-7126 に準拠して、23 °C、80 % RH で炭酸ガス透過度を測定し、フィルム厚み 1 mm に換算して炭酸ガス透過率を求めた。

[合成例 1] モノマーの合成

10 リットルオートクレーブに、グリコール酸〔和光純薬（株）製〕5 kg を仕込み、攪拌しながら、170℃から200℃まで約2時間かけて昇温加熱し、生成水を溜出させながら、縮合させた。

5 次いで、20 kPa（200 mbar）に減圧し2時間保持して、低沸分を溜出させ、グリコール酸オリゴマーを調製した。グリコール酸オリゴマーの融点 T_m は、205℃であった。

グリコール酸オリゴマー1.2 kg を10リットルのフラスコに仕込み、溶媒としてベンジルブチルフタレート5 kg〔純正化学（株）製〕及び可溶化剤としてポリプロピレングリコール〔純正化学（株）製、#400〕150 gを加え、窒素ガス雰囲気中、5 kPa（50 mbar）の減圧下、約270℃に加熱し、グリコール酸オリゴマーの「溶液相解重合」を行い、生成したグリコリドをベンジルブチルフタレートと共溜出させた。

10

15 得られた共溜出物に約2倍容のシクロヘキサンを加えて、グリコリドをベンジルブチルフタレートから析出させ、濾別した。これを、酢酸エチルを用いて再結晶し、減圧乾燥し精製グリコリドを得た。

[ポリマー調製例 1]

合成例1で得たグリコリド200 gを、PFA製シリンダーに仕込み、窒素ガスを吹き込みながら約30分間室温で乾燥した。次いで、触媒として $\text{SnCl}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を0.04 g添加し、窒素ガスを吹き込みながら170～175℃に2時間保持して重合した。重合終了後、シリンダーを室温まで冷却し、シリンダーから取り出したポリマーを粉碎して、約150℃、0.1 kPa（=1 mbar）以下で一晩減圧乾燥し、残存モノマーを除去してポリグリコール酸〔ポリマー（P-1）〕を得た。同じ方法を繰り返し、必要量のポ

20

25

リマー（P-1）を調製した。

〔ポリマー調製例 2〕

グリコリド 200 g に代えて、グリコリド 196 g と L-（-）
ラクチド 4 g との混合物を用いたこと以外は、ポリマー調製例 1 と
5 同様にして重合と後処理を行い、グリコール酸-ラクチド共重合体
〔ポリマー（P-2）〕を得た。同じ方法を繰り返し、必要量のポリ
マー（P-2）を調製した。

ポリマー調製例 1 及び 2 で得られたポリグリコール酸の組成と物
性を表 1 に示す。

10

表 1

15

		ポリマー調製例	
		1	2
モノマー組成 (wt/wt)		GA	GA/LA = 98/2
ポリマーコード		P-1	P-2
η^* (Pa·s)		4000	3800
熱的性質	T _g (°C)	38	38
	T _c (°C)	84	77
	T _m (°C)	221	216
	ΔH_m (J/g)	72	68

（脚注） G A = グリコリド、L A = L-（-）-ラクチド。

20

〔ペレット調製例 1〕

ポリマー（P-1）を 3 mm ϕ のノズルを装着した小型二軸混練
押出機に窒素ガス流下で供給し、熔融温度約 230～235℃でス
trand 状に押し出し、空冷してカットし、ペレット（No. 1）を
得た。

25

〔ペレット調製例 2〕

ポリマー（P-2）を用いて、熔融温度を約 225～230℃に

変更したこと以外は、ペレット調製例 1 と同様にして、ペレット (No. 2) を調製した。

[実施例 1]

5 ペレット (No. 1)、中密度ポリエチレン (MDPE; MI = 10 g / 10 分)、及びカルボキシル化ポリオレフィン〔登録商標名 MODIC E-300S、三菱油化(株)製〕を 3 種 5 層用共射出成形機に供給し、射出してプリフォーム金型に注入し、プリフォーム (外径約 2 cm、長さ約 6 cm) を成形し、次いで、固化する前に約 120℃ に調温して、金型内に挿入した。当該プリフォーム
10 内にロッドを挿入して、プリフォームを長さ方向に約 2 倍延伸すると同時にブロー比約 3 でブローし、次いで、冷却固化して、多層中空容器 MB-1 (胴部外径約 6 cm、胴部長約 10 cm、首部外径約 2 cm、首部長約 1 cm、平底中央凹型) を調製した。

[実施例 2]

15 ペレット (No. 1) の代わりにペレット (No. 2) を用いた点を除く他、実施例 1 と同様にして、多層中空容器 MB-2 を調製した。

[実施例 3]

20 ペレット (No. 1)、MDPE (MI = 10 g / 10 分)、及びカルボキシル化ポリオレフィン (登録商標名 MODIC E-300S) を、3 種 5 層用多層ダイヘッド (サーキュラーダイ) に供給し、チューブ状に熔融押出してパリソンを作成し、これをボトル用の割り金型に挟んで底部をピンチし、約 120℃ に調温して、ブロー比約 3 でブローした。冷却固化して、多層中空容器 MB-3 (胴部外径
25 約 6 cm、胴部長約 10 cm、首部外径約 2 cm、首部長約 1 cm、平底中央凹型) を調製した。

〔実施例 4〕

ペレット（No. 1）、ポリエチレンテレフタレート（PET；
MI = 13 g / 10 分）、及びカルボキシル化ポリオレフィン（登
録商標名 MODIC E - 300 S）を 3 種 5 層用共射出成形機に
5 供給し、射出してプリフォーム金型に注入し、プリフォーム（外径
約 2 cm、長さ約 6 cm）を形成して、冷却固化させた。次いで、
該プリフォームを再加熱し、約 85℃に調温し、金型内に挿入し、
当該プリフォーム内にロッドを挿入して、プリフォームを長さ方向
に約 2 倍延伸すると同時にブロー比約 3 でブローし、次いで、冷却
10 固化して多層中空容器 MB - 4 を調製した。

〔比較例 1〕

ペレット（No. 1）の替わりに MDPE を共射出成形機に供給
した点を除く外、実施例 1 と同様にして多層中空容器 MB - C 1 を
調製した。

15 「比較例 2」

ペレット（No. 1）の替わりに PET（MI = 13 g / 10 分）
を共射出成形機に供給した点を除く外、実施例 4 と同様にして、多
層中空容器 MB - C 4 を調製した。

<ガスバリアー性比較>

20 実施例 1 ～ 4、及び比較例 1 ～ 2 で得られた各中空容器につき、
胴部側壁を切出し、各ガス透過率を測定した。さらに、実施例 1 ～
4、及び比較例 1 ～ 2 に用いた MDPE 及び PET について、それ
ぞれホットプレスを用いて、熔融加工し、急冷して、厚み約 0.1 mm
のベース樹脂シート BS - 1、及び BS - 2 を調製し、これらにつ
25 いても各ガス透過率を測定し、上記の器胴部側壁の各ガス透過率値
と比較した。結果は、一括して表 2 に示した。

表 2

実施例	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2
コード No.	MB-1	MB-2	MB-3	MB-4	ML-5	ML-6
構成	PE/接 /PGA/ 接/PE	PE/接 /PGA/ 接/PE	PE/接 /PGA/ 接/PE	PET/接 /PGA/ 接/PET	PE/接 /PE/ 接/PE	PET/接 /PET/ 接/PET
厚み (μm)	49/11 /10/ 9/51	50/9 /10/ 11/50	49/10 /10/ 10/50	28/8 /10/ 12/32	52/12 /9/ 10/50	29/10 /10/ 11/30
PGA・コード No.	P-1	P-2	P-1	P-1	—	—
O ₂ 透過率 23°C、80%RH (cm ³ ・mm/m ² ・day・atm)	0.3	0.3	0.3	0.2	60	3
CO ₂ 透過率 23°C、80%RH (cm ³ ・mm/m ² ・day・atm)	1.9	2.0	2.0	1.3	260	25
胴部側壁 /ベースシート	MB-1 /BS-1	MB-2 /BS-1	MB-3 /BS-1	MB-4 /BS-2	MB-C1 /BS-1	MB-C2 /BS-2
胴部側壁/ ベースシート 透過率比	O ₂	4/1000	4/1000	8/100	—	—
	CO ₂	6/1000	6/1000	7/100	—	—

なお、ベース樹脂シート B S - 1、及び B S - 2 の各ガス透過率の測定結果を表 3 に示す。

表 3

5	ベースシート	コードNo.	BS-1	BS-2
		構 成	PE	PET
		厚み (μm)	100	100
	O ₂ 透過率 23℃、80%RH ($\text{cm}^3\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$)		70	2.5
	CO ₂ 透過率 23℃、80%RH ($\text{cm}^3\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$)		300	20

10 < 産業上の利用可能性 >

本発明によれば、レトルト滅菌のような高温・高湿下での処理工程を要する物、特別に長期保存を要する物、特に炭酸ガスバリア性を要する物等の容器として好適なガスバリアー性多層中空容器が提供される。また、本発明によれば、酸素ガスバリアー性及び炭酸

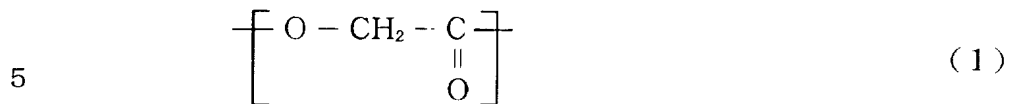
15 ガスバリアー性が特に優れた多層中空容器が提供される。さらに、本発明によれば、環境負荷の小さいガスバリアー性多層中空容器を提供することが可能である。

20

25

請求の範囲

1. 式 (1)



で表される繰り返し単位を 60 重量%以上含有するポリグリコール酸から形成された層の少なくとも片面に、熱可塑性樹脂層が積層された多層の器壁構成を有することを特徴とするガスバリアー性多層中空容器。

10

2. 熱可塑性樹脂層が、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリウレタン、エチレン・ビニルアルコール共重合体、ポリ塩化ビニリデン、ポリ乳酸、ポリこはく酸エステル、及びポリカプロラクトンからなる群より選ばれる熱可塑性樹脂から形成された層である請求項 1 記載のガスバリアー性多層中空容器。

15

3. 23℃、相対湿度 80%で測定した器壁の酸素ガス透過率及び炭酸ガス透過率の少なくとも一方が、熱可塑性樹脂層のみの器壁のそれらの値の 1/2 以下である請求項 1 または 2 記載のガスバリアー性多層中空容器。

20

4. ポリグリコール酸層と熱可塑性樹脂層との間に接着剤層を介在させてなる請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載のガスバリアー性多層中空容器。

5. 接着剤層が、カルボキシ化ポリオレフィン、エポキシ化ポリオレフィン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、アイオノマー、ポリウレタン、エポキシ樹脂、スチレン・ブタジエン・スチレンブ

25

ロック共重合体エラストマー、水添スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体エラストマー、ポリクロロブレン、スチレン・ブタジエン共重合ゴム、及び天然ゴムからなる群より選ばれる接着剤から形成された層である請求項 4 記載のガスバリアー性多層中空容器。

5 6. ポリグリコール酸層が、(融点 + 20 °C) の温度で、剪断速度 100 / 秒で測定した熔融粘度 η^* が 500 ~ 100,000 Pa · s、融点 T_m が 150 °C 以上、かつ、熔融エンタルピー ΔH_m が 20 J / g 以上のポリグリコール酸から形成された層である請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載のガスバリアー性多層中空容器。

7. ポリグリコール酸が、グリコリドの開環重合体である請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載のガスバリアー性多層中空容器。

8. ポリグリコール酸が、グリコリド 60 重量% 以上 100 重量% 未満と、シュウ酸エチレン、ラクチド、ラクトン類、トリメチレンカーボネート、及び 1,3-ジオキサンからなる群より選ばれる少なくとも一種のコモノマー 0 重量% 超過 40 重量% 以下との共重合体である請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載のガスバリアー性多層中空容器。

9. 熱可塑性樹脂 / 接着剤 / ポリグリコール酸の層構成を有する請求項 1 ないし 8 のいずれか 1 項に記載のガスバリアー性多層中空容器。

10. 熱可塑性樹脂 / 接着剤 / ポリグリコール酸 / 接着剤 / 熱可塑性樹脂の層構成を有する請求項 1 ないし 8 のいずれか 1 項に記載のガスバリアー性多層中空容器。

25 11. ポリオレフィン / 接着剤 / ポリグリコール酸 / 接着剤 / ポリオレフィンの層構成を有する請求項 10 記載のガスバリアー性

多層中空容器。

1 2. ポリエステル／接着剤／ポリグリコール酸／接着剤／ポリ
 エステルの層構成を有する請求項 1 0 記載のガスバリアー性多層
 中空容器。

5 1 3. 式 (1)



10 で表される繰り返し単位を 6 0 重量 % 以上含有するポリグリコール
 酸、少なくとも一種の熱可塑性樹脂、及び必要に応じて接着剤を、
 各々押出機で加熱溶融し、多層パリソン成形用ダイに流入させて合
 流させ、多層のチューブ状パリソンを押し出し、これを固化しないう
 ちに割り金型で挟んで、当該パリソンの一端をピンチすると共に、
 空気を吹き込んで金型壁までブローし、冷却して成形することを特
 15 徴とするガスバリアー性多層中空容器の製造方法。

1 4. 式 (1)



20 で表される繰り返し単位を 6 0 重量 % 以上含有するポリグリコール
 酸、少なくとも一種の熱可塑性樹脂、及び必要に応じて接着剤を共
 射出して有底パリソンを成形し、これを一旦固化させ若しくは固化
 させずに、過冷却状態若しくは融点 T_m 以下の温度で、長さ方向に
 延伸し若しくは延伸しないで、金型内で空気を吹き込んで金型壁ま
 25 でブローし、冷却して成形することを特徴とするガスバリアー性多
 層中空容器の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/02923

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ B32B27/36, B29C49/04, B29C49/22, B65D1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ B32B1/00-35/00, B29C49/00, B65D1/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1997
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1997
Jitsuyo Shinan Keisai Koho	1994 - 1997

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 2-55133, A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), February 23, 1990 (23. 02. 90), Claim 4 (Family: none)	1 - 14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

November 7, 1997 (07. 11. 97)

Date of mailing of the international search report

November 18, 1997 (18. 11. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 97/02923

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁶ B32B27/36, B29C49/04, B29C49/22, B65D1/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁶ B32B1/00-35/00, B29C49/00, B65D1/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1997年

日本国公開実用新案公報 1971-1997年

日本国実用新案掲載公報 1994-1997年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 2-55133, A (三井石油化学工業株式会社) 23. 2月. 1990 (23. 02. 90), 特許請求の範囲第4項 (ファミリーなし)	1-14

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 11. 97

国際調査報告の発送日

18.11.97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

増田 亮子

印

4 F

9633

電話番号 03-3581-1101 内線 3431